

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-348420

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl.

C08G 59/62

C08J 5/24

H05K 3/46

// C08L 63:00

(21)Application number : 2000-169703

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS  
LTD

(22)Date of filing : 06.06.2000

(72)Inventor : NAKAMURA YOSHIHIKO  
ASANO TAKUYA

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an epoxy resin composition which is flame-retardant without generating a harmful substance when burned, is excellent in solder heat resistance, adhesiveness, etc., and can give a molded item having a markedly elevated glass transition temperature (Tg).

**SOLUTION:** This resin composition essentially contains a phosphorus-containing difunctional phenol compound, an epoxy resin, and a curing agent. At least 80 mass% of the phenol compound and at least a part of the epoxy resin are contained in the composition as a pre-reacted epoxy resin obtained by the reaction of them. The pre-reacted epoxy resin is obtained by compounding and reacting the phenol compound with a difunctional epoxy resin and a polyfunctional epoxy resin in amounts of 1.2 equivalents or higher but lower than 1.9 equivalents and 0.1 equivalent or higher but lower than 0.8 equivalent, respectively, based on 1 equivalent of phenolic hydroxyl group of the phenol compound.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2001-348420

(P2001-348420A)

(43)公開日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 G 59/62  
C 0 8 J 5/24  
H 0 5 K 3/46  
// C 0 8 L 63:00

識別記号

F I  
C 0 8 G 59/62  
C 0 8 J 5/24  
H 0 5 K 3/46  
C 0 8 L 63:00

テ-マコト<sup>\*</sup>(参考)  
4 F 0 7 2  
C F C 4 J 0 3 6  
T 5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願2000-169703(P2000-169703)

(22)出願日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(71)出願人 000005832  
松下電工株式会社  
大阪府門真市大字門真1048番地  
(72)発明者 中村 善彦  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株  
式会社内  
(72)発明者 渡野 順也  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株  
式会社内  
(74)代理人 100087767  
弁理士 西川 恵清 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、多層プリント配線板

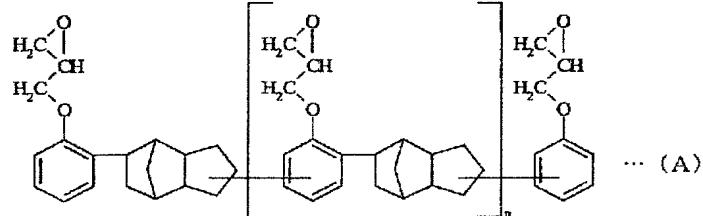
(57)【要約】

【課題】 燃焼しても有害物質を発生することなく難燃性を確保し、半田耐熱性、密着性等に優れると共に、成形物のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を著しく高めることのできるエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 リン含有2官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物に関する。上記のリン含有2官能フェノール化合物の80質量%以上のもの及び上記のエポキシ樹脂の全部又は一部は、これらが反応して得られた予備反応エポキシ樹脂として含有されている。この予備反応エポキシ樹脂は、上記のリン含有2官能フェノール化合物のフェノール性水酸基1当量に対して、2官能エポキシ樹脂が1.2当量以上1.9当量未満、多官能エポキシ樹脂が0.1当量以上0.8当量未満となるようにそれぞれ配合して反応させることによって得られたものである。

## 【特許請求の範囲】

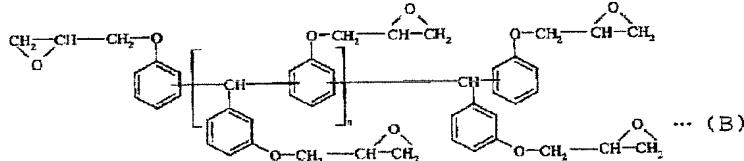
【請求項1】 1分子内にエポキシ樹脂と反応性を有する平均1.8個以上3個未満のフェノール性水酸基を有し且つ平均0.8個以上のリン原子を有するリン含有2官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物において、上記のリン含有2官能フェノール化合物の80質量%以上のもの及び上記のエポキシ樹脂の全部又は一部は、これらが反応して得られた予備反応エポキシ樹脂として含有されていると共に、この予備反応エポキシ樹脂は、上記のリン含有2官能フェノール化合物のフェノール性水酸基1当量に対して、平均1.8個以上2.6個未満のエポキシ基を有する2官能エポキシ樹脂が1.2当量以上1.9当量未満、平均2.8個以上6個未満のエポキシ基を有する多官能エポキシ樹脂が0.1当量以上0.8当量未満となるようにそれぞれ配合して反応させることによ



(式中、 $n = 0 \sim 8$  を示す)

【請求項5】 多官能エポキシ樹脂が平均2.8個以上3.8個未満のエポキシ基を有するものであることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 多官能エポキシ樹脂が下記の式(B)で



(式中、 $n = 0 \sim 6$  を示す)

【請求項7】 予備反応エポキシ樹脂のエポキシ当量が理論値の70%以上95%以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】 リン含有2官能フェノール化合物が下記の式(C)、(D)、(E)で表されるものから選ばれることを特徴とする請求項1乃至7に記載のエポキシ樹脂組成物。

【化3】

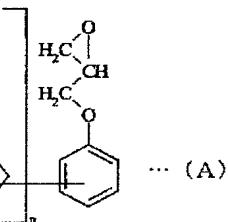
って得られたものであることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 多官能エポキシ樹脂のうち、平均3個以上5個未満のエポキシ基を有するものが軟化温度90℃以下のフェノールノボラック型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 多官能エポキシ樹脂のうち、平均3個以上5個未満のエポキシ基を有するものが軟化温度90℃以下のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

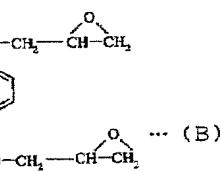
【請求項4】 多官能エポキシ樹脂が下記の式(A)で表されるジシクロペンタジエン含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【化1】



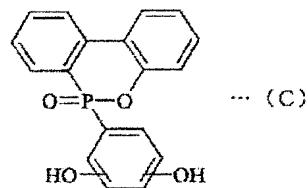
表される多官能エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【化2】



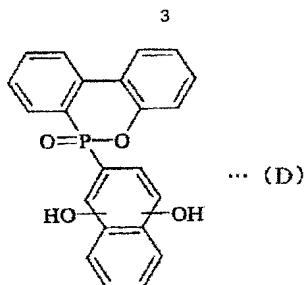
30

40

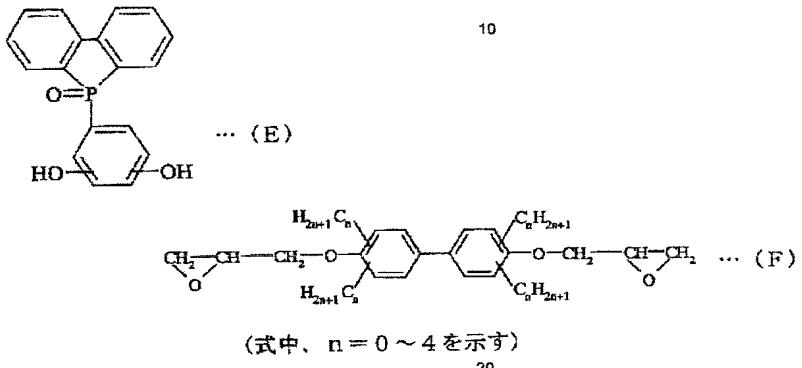


… (C)

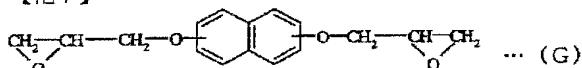
【化4】



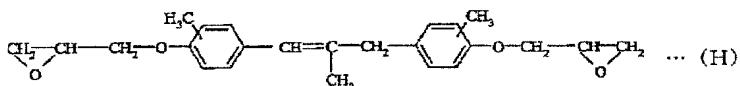
【化5】



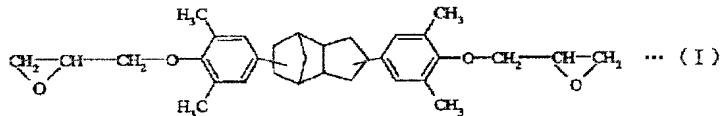
【化7】



【化8】



【化9】



【請求項10】 予備反応エポキシ樹脂として、リン含有2官能フェノール化合物のフェノール性水酸基と、2官能エポキシ樹脂のエポキシ基とを25%以上反応させた後に、上記の残りのフェノール性水酸基と、多官能エポキシ樹脂のエポキシ基とを反応させることによって得られたものを用いて成ることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項11】 請求項1乃至10のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を基材に含浸し半硬化して成ることを特徴とするプリブレグ。

【請求項12】 請求項11に記載のプリブレグを回路パターンが形成された内層用基板に積層成形して成ることを特徴とする多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント配線板などの製造に用いられるエポキシ樹脂組成物、プリブレ

グ、多層プリント配線板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 難燃性を有するエポキシ樹脂（難燃性エポキシ樹脂）は、自己消火性、機械的特性、耐湿性、電気的特性に優れ、現在、電気絶縁材料として様々な分野で利用されている。

【0003】 このような難燃性エポキシ樹脂は、臭素等のハロゲンを含む化合物（ハロゲン化合物）を含有して難燃性を確保しているものであり、これによって成形物に自己消火性を持たせることができるものである。ところがこのように難燃性や自己消火性があるとはいって、こうした成形物が一旦火災等で燃焼してしまうと、ポリ臭素化されたジベンゾダイオキシンやフラン等が発生するおそれがあり、人体に多大な悪影響を及ぼすものである。また特に臭素を含む化合物は、加熱時に臭素が分解して長期的な耐熱性が悪くなるものである。このためエポキシ樹脂にハロゲン化合物を添加せずに、難燃性や耐

熱性等を確保することのできる成形物の開発が要請されていた。

【0004】そしてこの要請に対し、リンを含む化合物（リン化合物）を用いる難燃化が検討されている。例えば、リン酸エステル系の化合物であるトリフェニルホスフェート（T P P）、トリクレジルホスフェート（T C P）、クレジルジフェニルホスフェート（C D P）等の添加型リン系難燃剤をエポキシ樹脂中に添加するものであり、これによって難燃性が確保されると共に、燃焼時に有害物質が発生するおそれがなくなるものである。ところがこのような添加型リン系難燃剤は、エポキシ樹脂と反応することがないために、得られた成形物の吸湿後の半田耐熱性や耐アルカリ性等の耐薬品性が大幅に低下するといった別の問題が新たに生じることとなった。

【0005】そこでこの問題に対しては、特開平4-11662号公報、特開平11-166035号公報、特開平11-124489号公報等に開示されているように、リン化合物として、エポキシ樹脂と反応する反応型リン系難燃剤を用いることが提案されている。ところがこのようなリン化合物を用いると、得られた成形物の吸湿率が、ハロゲン化合物を用いて得られた成形物よりも大きくなると共に、成形物が堅くて脆くなり、吸湿後の半田耐熱性が悪化するものであった。また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のような一般的なエポキシ樹脂を用いた場合は、得られる成形物のガラス転移温度（T g）が低くなり耐熱性が低下するものであり、しかも、このような成形物で製造されたプリント配線板や多層プリント配線板においては、基材同士や、基材と金属箔との密着性は低くなるものである。

【0006】また、これまで半田材料としては鉛が用いられてきたが、近年、廃棄された電気・電子製品からこの鉛が自然環境へ流出し深刻な問題が生じており、その対応策として、鉛を含まない半田いわゆる鉛フリー半田の利用が開始されている。今後は鉛フリー半田の利用は増加するものと考えられるが、この鉛フリー半田の処理温度は、従来の鉛を含む半田の処理温度よりも約10～15℃高いものであるため、特に優れた半田耐熱性が要求されるものである。

【0007】以上の問題点を踏まえ、本発明者らは特願平11-335085号において、2官能エポキシ樹脂とリン含有2官能フェノール化合物とを反応させ、ハロゲン化合物を含有することなく難燃性を確保し、半田耐熱性等の諸特性と、高いガラス転移温度（T g）との両立を図る方法を見出した。しかし実際にはこの方法では、ある程度までしかガラス転移温度（T g）を高める

ことができないことが新たに判明したものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、燃焼しても有害物質を発生することなく難燃性を確保し、半田耐熱性、密着性等に優れると共に、成形物のガラス転移温度（T g）を著しく高めることのできるエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、多層プリント配線板を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係るエポキシ樹脂組成物は、1分子内にエポキシ樹脂と反応性を有する平均1.8個以上3個未満のフェノール性水酸基を有し且つ平均0.8個以上のリン原子を有するリン含有2官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物において、上記のリン含有2官能フェノール化合物の80質量%以上のもの及び上記のエポキシ樹脂の全部又は一部は、これらが反応して得られた予備反応エポキシ樹脂として含有されていると共に、この予備反応エポキシ樹脂は、上記のリン含有2官能フェノール化合物のフェノール性水酸基1当量に対して、平均1.8個以上2.6個未満のエポキシ基を有する2官能エポキシ樹脂が1.2当量以上1.9当量未満、平均2.8個以上6個未満のエポキシ基を有する多官能エポキシ樹脂が0.1当量以上0.8当量未満となるようにそれぞれ配合して反応させることによって得られたものであることを特徴とするものである。

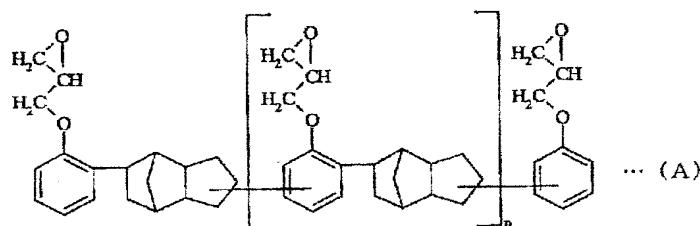
【0010】また請求項2の発明は、請求項1において、多官能エポキシ樹脂のうち、平均3個以上5個未満のエポキシ基を有するものが軟化温度90℃以下のフェノールノボラック型エポキシ樹脂であることを特徴とするものである。

【0011】また請求項3の発明は、請求項1において、多官能エポキシ樹脂のうち、平均3個以上5個未満のエポキシ基を有するものが軟化温度90℃以下のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂であることを特徴とするものである。

【0012】また請求項4の発明は、請求項1において、多官能エポキシ樹脂が下記の式（A）で表されるジシクロペンタジエン含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂であることを特徴とするものである。

【0013】

【化10】



(式中、n=0~8を示す)

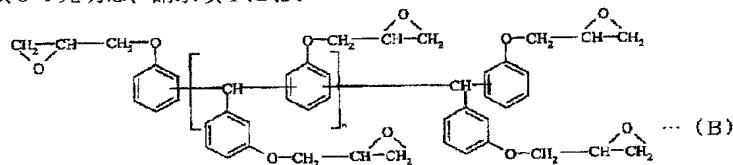
【0014】また請求項5の発明は、請求項1において、多官能エポキシ樹脂が平均2.8個以上3.8個未満のエポキシ基を有するものであることを特徴とするものである。

【0015】また請求項6の発明は、請求項1において

て、多官能エポキシ樹脂が下記の式(B)で表される多官能エポキシ樹脂であることを特徴とするものである。

【0016】

【化11】



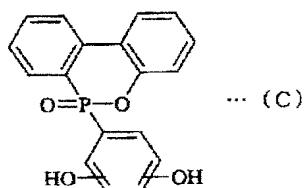
(式中、n=0~6を示す)

【0017】また請求項7の発明は、請求項1乃至6のいずれかにおいて、予備反応エポキシ樹脂のエポキシ当量が理論値の70%以上95%以下であることを特徴とするものである。

【0018】また請求項8の発明は、請求項1乃至7のいずれかにおいて、リン含有2官能フェノール化合物が下記の式(C)、(D)、(E)で表されるものから選ばれることを特徴とするものである。

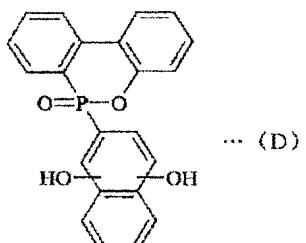
【0019】

【化12】



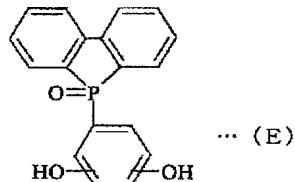
【0020】

【化13】



【0021】

【化14】

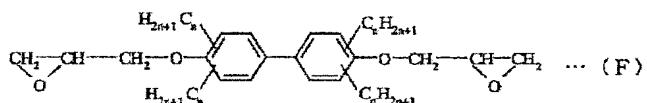


【0022】また請求項9の発明は、請求項1乃至8のいずれかにおいて、2官能エポキシ樹脂が下記の式(F)、(G)、(H)、(I)で表されるものから選ばれることを特徴とするものである。

【0023】

【化15】

9

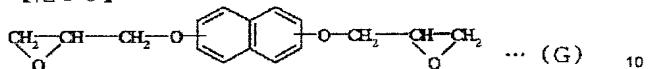


(式中、n = 0 ~ 4 を示す)

10

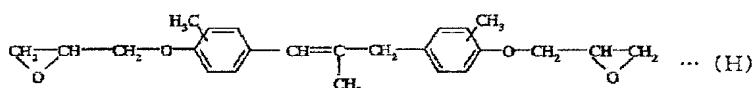
【0024】

【化16】

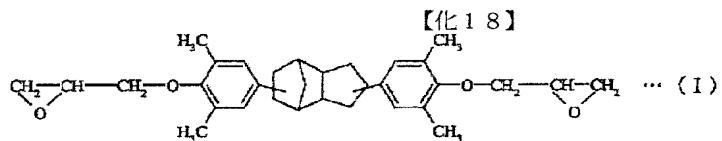


【0025】

【化17】



【0026】



【0027】また請求項10の発明は、請求項1乃至9のいずれかにおいて、予備反応エポキシ樹脂として、リン含有2官能フェノール化合物のフェノール性水酸基と、2官能エポキシ樹脂のエポキシ基とを2.5%以上反応させた後に、上記の残りのフェノール性水酸基と、多官能エポキシ樹脂のエポキシ基とを反応させることによって得られたものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0028】また本発明の請求項11に係るプリプレグは、請求項1乃至10のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を基材に含浸し半硬化して成ることを特徴とするものである。

【0029】また本発明の請求項12に係る多層プリント配線板は、請求項11に記載のプリプレグを回路パターンが形成された内層用基板に積層成形して成ることを特徴とするものである。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0031】本発明においてリン含有2官能フェノール化合物としては、1分子内にエポキシ樹脂のエポキシ基と反応するフェノール性水酸基を、平均1.8個以上3個未満有するものであって、平均0.8個以上のリン原子を有するものであれば、特に制限されるものではない。ただし、リン含有2官能フェノール化合物において、1分子内のフェノール性水酸基が平均1.8個未満であれば、後述する2官能エポキシ樹脂と反応して線状高分子を得ることができないものであり、逆に平均3個以上であれば、2官能エポキシ樹脂や後述する多官能エポキシ樹脂との反応でゲル化が起こり、エポキシ樹脂組成物を安定して調製することができなくなるものであ

20。また1分子内のリン原子が平均0.8個未満であれば、十分な難燃性を確保することができなくなるものである。またリン原子の実質的な上限個数は平均2.5個である。

【0032】またリン原子の含有量は、エポキシ樹脂組成物中の樹脂固形分全体の0.8質量%以上3.5質量%未満であることが好ましく、このような含有量であるとエポキシ樹脂にハロゲン化合物を添加せずに十分な難燃性を確保することができるものである。リン原子の含有量が0.8質量%未満であると、十分な難燃性を得ることができないおそれがあり、逆に3.5質量%以上であると、成形物が吸湿し易くなったり、耐熱性が低下したりするおそれがあるものである。

【0033】リン含有2官能フェノール化合物として、特に好ましいものは、式(C)、(D)、(E)で表されるものであり、これらを用いると、その他のリン含有2官能フェノール化合物を用いる場合よりも、成形物の難燃性、耐熱性をさらに向上させることができるものである。これらは1種を単独で用いたり、2種以上を混合して用いたりすることができる。

【0034】またエポキシ樹脂としては、1分子内にエポキシ基を平均1.8個以上2.6個未満有するもの(以下、2官能エポキシ樹脂という)と、1分子内にエポキシ基を平均2.8個以上6個未満有するもの(以下、多官能エポキシ樹脂という)との両方を用いるものであり、さらにこれら以外のエポキシ樹脂を加えることもできる。また2官能エポキシ樹脂や多官能エポキシ樹脂において、1分子内におけるエポキシ基の平均個数が上記の範囲内にあれば、その他の分子構造は特に制限されない。なお、2官能エポキシ樹脂において、1分子内のエポキシ基が平均1.8個未満であれば、リン含有2

官能フェノール化合物と反応して線状高分子を得ることができないものであり、逆に平均2.6個以上であれば、リン含有2官能フェノール化合物と反応してゲル化が起こり易くなり、エポキシ樹脂組成物を安定して調製することができなくなるものである。また多官能エポキシ樹脂において、1分子内のエポキシ基が平均2.8個未満であれば、成形物の架橋密度が不足し、ガラス転移温度( $T_g$ )を高める効果を改善することができないものであり、逆に平均6個以上であれば、リン含有2官能エポキシ樹脂や2官能エポキシ樹脂との反応でゲル化が著しく起こり易くなり、エポキシ樹脂組成物を安定して調製することができなくなるものである。

【0035】2官能エポキシ樹脂として、特に好ましいものは、式(F)、(G)、(H)、(I)で表されるものであり、これらを用いると、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のような一般的なエポキシ樹脂を用いた場合よりも、成形物のガラス転移温度( $T_g$ )を高めることができるものである。しかもこれらは剛直性を有するため、高温加熱時における強度が良好となるものである。またこのような2官能エポキシ樹脂を配合するエポキシ樹脂組成物を用いてプリント配線板や多層プリント配線板を製造すると、加熱時においても樹脂と金属箔と間、樹脂とめっきとの間の接着力が低下することができなくなり、スルーホールやバイアホールの導通信頼性を十分に確保することができるものである。さらにこれらの2官能エポキシ樹脂は、樹脂骨格の炭化率が高いため、リン含有2官能フェノール化合物その他のリン化合物の添加によって特に容易に難燃化を達成することができるものである。これらは1種を単独で用いたり、2種以上を混合して用いたりすることができる。

【0036】一方、多官能エポキシ樹脂として、好ましいものは、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂であって、いずれも1分子内にエポキシ基を平均3個以上5個未満有し、軟化温度が90℃以下のものである。これらはいずれも反応性が低いため、これらを用いて調製されるエポキシ樹脂組成物の粘度は低いものとなり、基材への含浸作業等を円滑に行うことができるものである。なお、軟化温度が90℃を超えると、高分子量タイプの樹脂であるために、リン含有2官能フェノール化合物や2官能エポキシ樹脂との反応でゲル化が著しく起こり易くなり、エポキシ樹脂組成物を安定して調整することができなくなるおそれがある。また軟化温度の実質的な下限は、適正なガラス転移温度( $T_g$ )を得ることができれば特にない。

【0037】さらに多官能エポキシ樹脂として、好ましいものは、式(A)で表されるジシクロペンタジエン含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂であり、これも上記のフェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂と同様に反応性が低いものであるため、これを用いて調製されるエポキシ樹脂組成

物の粘度は低いものとなり、基材への含浸作業等を円滑に行うことができるものである。しかも得られる成形物のガラス転移温度( $T_g$ )を著しく高めることができると共に、密着性を向上させたり、吸湿し難くすることができるものである。

【0038】さらに多官能エポキシ樹脂として、好ましいものは、1分子内にエポキシ基を平均2.8個以上3.8個未満有するものである。これは多官能エポキシ樹脂のうちエポキシ基の平均個数の少ないものであるため、リン含有2官能フェノール化合物や2官能エポキシ樹脂と反応しても急激に分子量が増加することなく低く抑えられて粘度が低くなり、エポキシ樹脂組成物を安定して調製することができるものである。

【0039】さらに多官能エポキシ樹脂として、好ましいものは、式(B)で表されるものである。これも反応性が低いものであるため、これを用いて調製されるエポキシ樹脂組成物の粘度は低いものとなり、基材への含浸作業等を円滑に行うことができるものである。しかも粘度を低く抑えつつ架橋密度を上げることができるために、得られる成形物のガラス転移温度( $T_g$ )を著しく高めることができるものである。

【0040】以上の多官能エポキシ樹脂は、1種を単独で用いたり、2種以上を混合して用いたりすることができる。

【0041】本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、リン含有2官能フェノール化合物、エポキシ樹脂(2官能エポキシ樹脂及び多官能エポキシ樹脂の両方を含むもの)、硬化剤を必須成分とするものであるが、このエポキシ樹脂組成物を調製するにあたっては、予め予備反応エポキシ樹脂を調製しておくものである。この予備反応エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂組成物の調製に用いるリン含有2官能フェノール化合物の80質量%以上のものと、エポキシ樹脂組成物の調製に用いるエポキシ樹脂の全部又は一部(一部の場合は、この中に2官能エポキシ樹脂及び多官能エポキシ樹脂の両方が含まれている必要がある)とを反応させて得られるものである。なお、この予備反応エポキシ樹脂の調製にあたって、80質量%未満のリン含有2官能フェノール化合物を用いると、未反応のリン含有2官能フェノール化合物が多く残り、成形物の吸湿後の半田耐熱性や耐薬品性を改善することができなくなるものであり、また長期絶縁信頼性等に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0042】このように予めリン含有2官能フェノール化合物の大部分を反応させて予備反応エポキシ樹脂を調製し、さらにこれを用いてエポキシ樹脂組成物を調製する方法は、本発明者らによって見出され、特願平11-335085号に開示されている。この方法によれば、従来の添加型のリン化合物による難燃化において問題とされていた成形物の吸湿後の半田耐熱性や耐薬品性の低下を抑えることができるものである。しかしながらこの

方法では、ある程度までしか成形物のガラス転移温度( $T_g$ )を高めることができないことが判明した。つまり、この方法で予備反応エポキシ樹脂を調製するにあたっては、2官能性を有するリン含有2官能フェノール化合物と、同じく2官能性を有する2官能エポキシ樹脂とを反応させることによって線状高分子を形成し、ゲル化を避けてエポキシ樹脂組成物を調製するようにしたものであり、これによって成形物の密着性等が向上したが、架橋密度が不足してガラス転移温度( $T_g$ )をさらに高めることができないものであった。

【0043】そこで本発明においては、予備反応エポキシ樹脂の調製に用いるエポキシ樹脂として、2官能エポキシ樹脂の他に、架橋密度を上げてガラス転移温度( $T_g$ )を高める効果を得ることのできる多官能エポキシ樹脂を用いるものである。ここで、多官能エポキシ樹脂の配合量によっては、得られる予備反応エポキシ樹脂が高分子量となって取扱いが困難となったり、反応が進行し過ぎてゲル化したりしたりするおそれがある。このため、予備反応エポキシ樹脂の調製にあたっては、無溶媒下あるいはメトキシプロパノール(MP)等の溶媒下において、リン含有2官能フェノール化合物のフェノール性水酸基1当量に対して、2官能エポキシ樹脂を1.2当量以上1.9当量未満、多官能エポキシ樹脂を0.1当量以上0.8当量未満となるようにそれぞれ配合し、三級アミン類やトリフェニルホスフィンを添加し加熱して反応させるものである。この際に、予め2官能エポキシ樹脂と多官能エポキシ樹脂とを分けておき、先にリン含有2官能フェノール化合物と2官能エポキシ樹脂とを反応させ、後で多官能エポキシ樹脂を添加して予備反応エポキシ樹脂を調製することもできる。

【0044】上記のようにリン含有2官能フェノール化合物、2官能エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂の各成分を配合して反応させると、リン含有2官能フェノール化合物の反応によって、吸湿後の半田耐熱性や耐薬品性を低下させることなく難燃性が確保され、燃焼時において有害物質を発生することがなくなり、また2官能エポキシ樹脂の反応によって、線状高分子が形成されて、強靭性、可撓性、密着性、加熱時の応力緩和に優れた成形物を得ることができるものであり、さらに多官能エポキシ樹脂の反応によって、線状高分子が架橋されて架橋密度が増加し、成形物のガラス転移温度( $T_g$ )を著しく高めることができるものである。しかも、上記のように各成分の配合量を設定しているので、予備反応エポキシ樹脂の調製の際に急激に分子量が増大してゲル化することができなく、安定して予備反応エポキシ樹脂を得ることができると共に、粘度の低いエポキシ樹脂組成物を得ることができて、基材への含浸作業等を円滑に行うことができるものである。なお、上記の予備反応エポキシ樹脂の調製において、配合する2官能エポキシ樹脂が1.2当量未満であると、強靭性が無くなり、成形物の吸湿後の

半田耐熱性や耐薬品性を改善することができなくなるものであり、逆に1.9当量以上であると、耐熱性、ガラス転移温度( $T_g$ )等が劣るものとなる。また配合する多官能エポキシ樹脂が0.1当量未満であると、成形物のガラス転移温度を( $T_g$ )を高めることができないものであり、逆に0.8当量以上であると、安定して予備反応エポキシ樹脂を得ることができなくなるものである。

【0045】またこのようにして予備反応エポキシ樹脂を調製するにあたって、好ましくは、得られる予備反応エポキシ樹脂のエポキシ当量を予め計算して理論エポキシ当量(理論値)を求めておき、実際にはこの理論エポキシ当量の70%以上95%以下のエポキシ当量を有するものが得られるように、反応を途中で停止させるものである。このようにすると、反応が完全に終了していないため、実際に得られる予備反応エポキシ樹脂の粘度を低く抑えることができるものであり、また未反応のリン含有2官能フェノール化合物は微量であるため、得られる成形物の諸特性に悪影響は及ばなくなるものである。なお、反応している際の予備反応エポキシ樹脂のエポキシ当量の測定は公知の方法に基づいて行うことができる。また反応を停止させたときの予備反応エポキシ樹脂のエポキシ当量(実測値)が理論エポキシ当量の70%未満であると、未反応リン化合物が多くなるため、前述したように、成形品の特性に悪影響を及ぼすおそれがあり、逆に95%を超えると、急激に樹脂の粘度が高くなったり、部分的にゲル化物が生成したりする可能性があるものである。

【0046】また予備反応エポキシ樹脂を調製するにあたって、好ましくは、まずリン含有2官能フェノール化合物のフェノール性水酸基と、2官能エポキシ樹脂のエポキシ基とを25%以上反応させ、次いで多官能エポキシ樹脂を添加して、未反応のフェノール性水酸基と、新たに添加した多官能エポキシ樹脂のエポキシ基とを、反応させるものである。このように反応させると、初期の段階でリン含有2官能フェノール化合物と2官能エポキシ樹脂とが反応して線状高分子が形成されるため、分子量を低く抑えることができてゲル化することを確実に防止することができるものである。なお、反応の進行の程度は、公知の方法に基づいてエポキシ当量を測定することによって知ることができる。またリン含有2官能フェノール化合物のフェノール性水酸基と、2官能エポキシ樹脂のエポキシ基とが25%未満しか反応していないときに、多官能エポキシ樹脂を添加してしまうと、初期の段階で多官能エポキシ樹脂が反応に関与し、分子量が急激に増大してゲル化するおそれがあるものである。

【0047】そして、本発明に係るエポキシ樹脂組成物を調製するにあたっては、無溶媒下あるいはメトキシプロパノール等の溶媒下において、上記の予備反応エポキシ樹脂、硬化剤、さらに必要に応じて、エポキシ樹脂、

硬化促進剤、改質剤、無機充填剤、その他の成分を配合し、これをミキサー、ブレンダー等で均一に混合することによって行うことができる。

【0048】ここで硬化剤としては、特に制限されるものではないが、ジシアングニアミド、芳香族アミン系、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等を用いるのが好ましく、これらを用いると成形物のガラス転移温度( $T_g$ )を高めることができるものである。このような硬化剤は予備反応エポキシ樹脂を調製する際にも用いることができる。

【0049】またエポキシ樹脂としては、特に制限されるものではないが、エポキシ樹脂組成物の調製時においても多官能エポキシ樹脂を用いると、さらに高いガラス転移温度( $T_g$ )を有する成形物を得ることができて好ましい。

【0050】また硬化促進剤としては、特に制限されるものではなく、三級アミン類やイミダゾール類を用いることができる。

【0051】また改質剤としては、特に制限されるものではなく、ポリビニルアセタール樹脂、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、ブチルゴム、ブタジエンーアクリロニトリル共重合ゴム等のゴム成分を用いることができる。

【0052】また無機充填剤としては、特に制限されるものではないが、平均粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細なものが良好であり、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものである。なお、平均粒子径の実質的な下限は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ である。また無機充填剤には、エポキシシランカップリング剤やメルカプトシランカップリング剤等のカップリング剤で表面処理を施しておくのが好ましい。このように無機充填剤に表面処理を施しておくと、樹脂との接着力をより強化することができ、しかも無機充填剤自体の特性を改善することもできるものである。例えば、難燃効果のある水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムのような無機充填剤は、耐薬品性の効果を十分に得ることはできないが、表面処理を施すことによって耐薬品性を向上させることができるものである。しかもこのような表面処理にあたって、エポキシシランカップリング剤やメルカプトシランカップリング剤を用いると、耐薬品性等の特性を向上させることができる他に、エポキシ樹脂組成物中における無機充填剤の二次凝集を抑制することができると共に、これらを均一に分散させることができるものである。ここで、エポキシシランカップリング剤としては、 $\gamma$ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシランや $\gamma$ -アグリシドキシプロピルメチルジメトキシシランを、またメルカプトシランカップリング剤としては、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランや $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシランを用いることができる。

【0053】そして、上記のようにして得られたエポキ

シ樹脂組成物を必要に応じて溶媒に溶解して希釈することによってワニスを調製することができる。このワニスを基材に含浸し、乾燥機中で $120\sim190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で3~15分間程度乾燥させることによって、半硬化状態(Bーステージ)にしたプリプレグを作製することができる。ここで基材としては、ガラスクロス、ガラスペーパー、ガラスマット等のガラス繊維布の他、クラフト紙、リンター紙、天然繊維布、有機合成繊維布等も用いることができる。

【0054】ここで、上記のようにして得られるプリプレグは、前述した諸特性を有するエポキシ樹脂組成物を基材に含浸し半硬化することによって作製されているため、これを用いると、吸湿後の半田耐熱性、耐薬品性、強靭性、可撓性、密着性、加熱時の応力緩和に優れると共に、ガラス転移温度( $T_g$ )が著しく高められた積層板(金属箔張積層板を含む)を得ることができるものである。

【0055】次に、上記のようにして作製したプリプレグを所要枚数重ね、これを $140\sim200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0.98\sim4.9\text{ MPa}$ の条件で加熱加圧して積層成形することによって、積層板を製造することができる。この際に、所要枚数重ねたプリプレグの片側もしくは両側に金属箔を重ねて積層成形することによって、プリント配線板に加工するための金属箔張積層板を製造することができる。この金属箔としては、銅箔、銀箔、アルミニウム箔、ステンレス箔等を用いることができる。

【0056】また、予め内層用の回路パターンを形成した内層用基板の片側もしくは両側に所要枚数のプリプレグを重ねると共に、その外側に金属箔を配置し、これを加熱加圧して積層成形することによって、多層プリント配線板に加工するための多層積層板を製造することができる。このように多層積層板を製造する際には、プリプレグとの密着性を高めるために、内層用基板の回路パターンを構成する金属箔の表面を黒化処理等の化学的な処理によって粗面化しており、このために成形時の温度は $150\sim180\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定するのが好ましい。成形温度が $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 未満では、プリプレグの硬化が不十分になって耐熱性を十分に得ることが難しく、またプリプレグと内層用基板の金属箔との接着力が不十分となるおそれがある。逆に成形温度が $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ を超えると、内層用基板の金属箔の表面を粗面化することによって生じる凹凸が消失し、プリプレグと内層用基板の金属箔との接着力が不十分となるおそれがある。

【0057】ここで、上記のようにして得られるプリント配線板や多層プリント配線板は、前述した諸特性を有する積層板(金属箔張積層板を含む)を用いて製造されているため、吸湿後の半田耐熱性、耐薬品性、強靭性、可撓性、密着性、加熱時の応力緩和に優れると共に、ガラス転移温度( $T_g$ )が著しく高められており、導通不良のない回路パターンを形成することができるものであ

る。しかも、難燃性を有しており、燃焼時においても有害物質を発生する事がないものであって、信頼性の高いものを提供することができるものである。

## 【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

エポキシ樹脂1：テトラメチルビフェニル型2官能エポキシ樹脂  
油化シェルエポキシ（株）製「YX4000H」  
式（F）で表され、 $n=1$ であるもの  
(エポキシ基平均2.0個、エポキシ当量195)

エポキシ樹脂2：ナフタレン型2官能エポキシ樹脂  
大日本インキ工業（株）製「EPICLON-HP4032」  
式（I）で表されるもの  
(エポキシ基平均2.0個、エポキシ当量150)

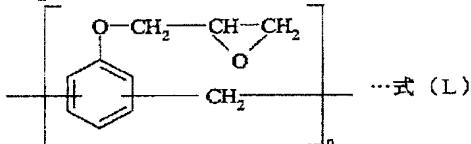
エポキシ樹脂3：フェノールノボラック型エポキシ樹脂  
大日本インキ工業（株）製「EPICLON-N770」  
(エポキシ基平均5.0個、エポキシ当量190、軟化温度約70°C)

下記の式（L）で表されるもの

## 【0062】

## 【0061】

## 【化19】



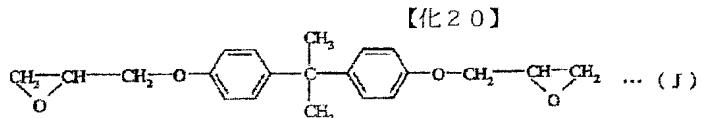
20

(式中、 $n=3 \sim 6$ を示す)

エポキシ樹脂4：非ノボラック型特殊多官能エポキシ樹脂  
日本化薬（株）製「EPPN502」  
(エポキシ基平均4.0個、エポキシ当量170、軟化温度約70°C)  
式（B）で表されるもの

エポキシ樹脂5：ビスフェノールA型2官能エポキシ樹脂  
油化シェルエポキシ（株）製「エピコート828」  
下記の式（J）で表されるもの  
(エポキシ基平均2.0個、エポキシ当量190)

## 【0063】



【化20】

40

## 【0064】

エポキシ樹脂6：ジシクロペントジエン含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂  
大日本インキ工業（株）製「HP7200H」  
(エポキシ基平均3.0個、エポキシ当量280、軟化温度約86°C)  
式（A）（ $n=1$ ）で表されるもの

エポキシ樹脂7：3官能型エポキシ樹脂

旭チバ（株）製「TACTIX-742」  
(エポキシ基平均3.0個、エポキシ当量160、軟化温度約70°C)

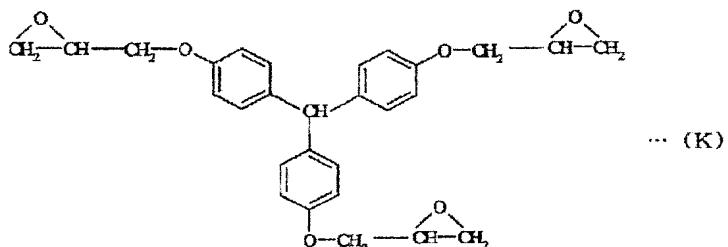
下記の式（K）で表されるもの

50 【0065】

【0059】まず、エポキシ樹脂組成物の調製に用いたエポキシ樹脂、硬化剤、リン含有2官能フェノール化合物、カップリング剤、無機充填剤、溶媒を順に示す。

【0060】エポキシ樹脂は、以下の7種類のものを用いた。

【化21】



【0066】以上のエポキシ樹脂のうち、2官能エポキシ樹脂に該当するものは、エポキシ樹脂1、2、5であり、多官能エポキシ樹脂に該当するものは、エポキシ樹脂3、4、6、7である。

【0067】また硬化剤は、以下の2種類のものを用いた。

硬化剤1：ジシアンジアミド（試薬）

（分子量84、理論活性水素当量21）

硬化剤2：フェノールノボラック樹脂

群栄化学（株）製「PSM6200」（融点約80℃、水酸基当量105）

またリン含有2官能フェノール化合物は、以下の3種類のものを用いた。

リン化合物1：三光（株）製「HCA-HQ」（式（C）で表されるもの）

（フェノール性水酸基平均2.0個、リン含有量約9.6質量%、水酸基当量約162）

リン化合物2：三光（株）製「HCA-NQ」（式（D）で表されるもの）

（フェノール性水酸基平均2.0個、リン含有量約8.2質量%、水酸基当量約188）

リン化合物3：北興化学（株）製「PPQ」（式（E）で表されるもの）

（ジフェニルfosフィニルハイドロキノン）

（フェノール性水酸基平均2.0個、リン含有量約10.1質量%、水酸基当量約155）

またカップリング剤は、以下のものを用いた。

カップリング剤：エポキシシランカップリング剤（ $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）

信越化学工業（株）製「KBM403」

また無機充填剤は、以下の3種類のものを用いた。

無機充填剤1：高純度水酸化アルミニウム

昭和電工（株）製「ハイジライドH42M」（平均粒子径約1μm）

無機充填剤2：クレー

日本硝子織維（株）製「マイクロカオリンクレーCX-KS4」（平均粒子径約6μm）

無機充填剤3：無機充填剤1（100質量部）をカップリング剤1（約1.5質量部）で乾式によって表面処理したもの

また溶媒は、以下の3種類のものを用いた。

10 溶媒1：メチルエチルケトン（M E K）

溶媒2：メトキシプロパノール（M P）

溶媒3：ジメチルホルムアミド（D M F）

そして、予備反応エポキシ樹脂として、以下の13種類のものを上記のエポキシ樹脂、リン化合物等を用いて調製した。

【0068】（予備反応エポキシ樹脂1）エポキシ樹脂1（53.2質量部）、エポキシ樹脂3（17.3質量部）、リン化合物1（29.5質量部）を130℃の溶媒2（20質量部）中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosフィンを0.2質量部添加し、約3時間加熱攪拌を継続することにより、固形分中のエポキシ当量約553、固形分83.33質量%、固形分中のリン含有量約2.83質量%の予備反応エポキシ樹脂1を得た。この樹脂の粘度は約20000cpsであった。またこの樹脂の理論エポキシ当量は553である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂1：エポキシ樹脂3：リン化合物1 = 1.5 : 0.5 : 1である。

【0069】（予備反応エポキシ樹脂2）エポキシ樹脂1（50.3質量部）、エポキシ樹脂4（21.9質量部）、リン化合物1（27.8質量部）を130℃の溶媒2（20質量部）中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosフィンを0.2質量部添加し、約3時間加熱攪拌を継続することにより、固形分中のエポキシ当量約582、固形分83.33質量%、固形分中のリン含有量約2.72質量%の予備反応エポキシ樹脂2を得た。

この樹脂の粘度は約20000cpsであった。またこの樹脂の理論エポキシ当量は586である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂1：エポキシ樹脂4：リン化合物1 = 1.5 : 0.5 : 1である。

【0070】（予備反応エポキシ樹脂3）エポキシ樹脂2（43.7質量部）、エポキシ樹脂4（24.8質量部）、リン化合物1（31.5質量部）を130℃の溶媒2（20質量部）中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosフィンを0.2質量部添加し、約3時間加熱攪拌を継続することにより、固形分中のエポキシ当量約516、固形分83.33質量%、固形分中のリン含有量約3.09質量%の予備反応エポキシ樹脂3を得た。

この樹脂の粘度は約25000cpsであった。またこ

の樹脂の理論エポキシ当量は 515 である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂 2 : エポキシ樹脂 4 : リン化合物 1 = 1.5 : 0.5 : 1 である。

【0071】(予備反応エポキシ樹脂 4) エポキシ樹脂 5 (53.6 質量部)、エポキシ樹脂 4 (16.0 質量部)、リン化合物 1 (30.4 質量部) を 130℃ の溶媒 2 (20 質量部) 中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosfin を 0.2 質量部添加し、約 3 時間加熱攪拌を継続することにより、固形分中のエポキシ当量約 532、固形分 83.33 質量%、固形分中のリン含有量約 2.98 質量% の予備反応エポキシ樹脂 4 を得た。この樹脂の粘度は約 21000 cps であった。またこの樹脂の理論エポキシ当量は 535 である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂 5 : エポキシ樹脂 4 : リン化合物 1 = 1.5 : 0.5 : 1 である。

【0072】(予備反応エポキシ樹脂 5) エポキシ樹脂 1 (49.2 質量部)、エポキシ樹脂 6 (23.5 質量部)、リン化合物 1 (27.3 質量部) を 130℃ の溶媒 2 (20 質量部) 中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosfin を 0.2 質量部添加し、約 3 時間加熱攪拌を継続することにより、固形分中のエポキシ当量約 599、固形分 83.33 質量%、固形分中のリン含有量約 2.67 質量% の予備反応エポキシ樹脂 5 を得た。この樹脂の粘度は約 16000 cps であった。またこの樹脂の理論エポキシ当量は 598 である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂 1 : エポキシ樹脂 6 : リン化合物 1 = 1.5 : 0.5 : 1 である。

【0073】(予備反応エポキシ樹脂 6) エポキシ樹脂 1 (54.7 質量部)、エポキシ樹脂 7 (15.0 質量部)、リン化合物 1 (30.3 質量部) を 130℃ の溶媒 2 (20 質量部) 中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosfin を 0.2 質量部添加し、約 3 時間加熱攪拌を継続することにより、固形分中のエポキシ当量約 538、固形分 83.33 質量%、固形分中のリン含有量約 2.97 質量% の予備反応エポキシ樹脂 6 を得た。この樹脂の粘度は約 15000 cps であった。またこの樹脂の理論エポキシ当量は 538 である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂 1 : エポキシ樹脂 7 : リン化合物 1 = 1.5 : 0.5 : 1 である。

【0074】(予備反応エポキシ樹脂 7) エポキシ樹脂 1 (52.6 質量部)、エポキシ樹脂 4 (13.6 質量部)、リン化合物 2 (33.8 質量部) を 130℃ の溶媒 2 (20 質量部) 中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosfin を 0.2 質量部添加し、約 4 時間加熱攪拌を継続することにより、固形分中のエポキシ当量約 556、固形分 83.33 質量%、固形分中のリン含有

量約 2.77 質量% の予備反応エポキシ樹脂 8 を得た。この樹脂の粘度は約 23000 cps であった。またこの樹脂の理論エポキシ当量は 558 である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂 1 : エポキシ樹脂 4 : リン化合物 2 = 1.5 : 0.5 : 1 である。

【0075】(予備反応エポキシ樹脂 8) エポキシ樹脂 1 (54.9 質量部)、エポキシ樹脂 4 (16.0 質量部)、リン化合物 3 (29.1 質量部) を 130℃ の溶媒 2 (20 質量部) 中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosfin を 0.2 質量部添加し、約 3 時間加熱攪拌を継続することにより、固形分中のエポキシ当量約 532、固形分 83.33 質量%、固形分中のリン含有量約 2.94 質量% の予備反応エポキシ樹脂 8 を得た。この樹脂の粘度は約 21000 cps であった。またこの樹脂の理論エポキシ当量は 534 である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂 1 : エポキシ樹脂 4 : リン化合物 3 = 1.5 : 0.5 : 1 である。

【0076】(予備反応エポキシ樹脂 9) エポキシ樹脂 1 (60.9 質量部)、エポキシ樹脂 4 (9.3 質量部)、リン化合物 1 (29.8 質量部) を 130℃ の溶媒 2 (20 質量部) 中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosfin を 0.2 質量部添加し、約 4 時間加熱攪拌を継続することにより、固形分中のエポキシ当量約 538、固形分 83.33 質量%、固形分中のリン含有量約 2.94 質量% の予備反応エポキシ樹脂 9 を得た。この樹脂の粘度は約 11000 cps であった。またこの樹脂の理論エポキシ当量は 542 である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂 1 : エポキシ樹脂 4 : リン化合物 1 = 1.7 : 0.3 : 1 である。

【0077】(予備反応エポキシ樹脂 10) 予備反応エポキシ樹脂 2 の調製において、反応時間を 2.3 時間に短縮して取り出した結果、エポキシ当量 530 の予備反応エポキシ樹脂 10 を得た。この樹脂の粘度は約 12000 cps であった。またこの樹脂の理論エポキシ当量は 586 である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂 1 : エポキシ樹脂 4 : リン化合物 1 = 1.5 : 0.5 : 1 である。

【0078】(予備反応エポキシ樹脂 11) まずエポキシ樹脂 1 (50.3 質量部) とリン化合物 1 (27.8 質量部) を 130℃ の溶媒 2 (20 質量部) 中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosfin を 0.2 質量部添加し、約 2 時間加熱攪拌した後、エポキシ樹脂 4 (21.9 質量部) を投入し、約 1 時間加熱攪拌を継続し、その後、冷却することにより、固形分中のエポキシ当量約 575、固形分 83.33 質量%、固形分中のリン含有量約 2.72 質量% の予備反応エポキシ樹脂 11 を得た。この樹脂の粘度は約 14000 cps であつ

た。またこの樹脂の理論エポキシ当量は586である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂1:エポキシ樹脂4:リン化合物1=1.5:0.5:1である。

【0079】(予備反応エポキシ樹脂12)エポキシ樹脂1(69.0質量部)、エポキシ樹脂4(1.54質量部)、リン化合物1(29.4質量部)を130℃の溶媒2(20質量部)中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosfinを0.2質量部添加し、約4時間加熱攪拌を継続することにより、固形分中のエポキシ当量約550、固形分83.33質量%、固形分中のリン含有量約2.88質量%の予備反応エポキシ樹脂12を得た。この樹脂の粘度は約15000cpsであった。またこの樹脂の理論エポキシ当量は550である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂1:エポキシ樹脂4:リン化合物1=1.95:0.05:1である。

【0080】(予備反応エポキシ樹脂13)エポキシ樹脂1(37.0質量部)、エポキシ樹脂4(33.3質量部)、リン化合物1(30.8質量部)を130℃の溶媒2(20質量部)中で加熱攪拌し、その後、トリフェニルfosfinを0.2質量部添加し、約3時間加熱攪拌を継続することにより、固形分中のエポキシ当量約532、固形分83.33質量%、固形分中のリン含有量約3.00質量%の予備反応エポキシ樹脂13を得た。この樹脂の粘度は約100000cpsであった。またこの樹脂の理論エポキシ当量は527である。また上記のエポキシ樹脂とリン化合物の当量比は、エポキシ樹脂1:エポキシ樹脂4:リン化合物1=1:1:1である。

【0081】そして、上記のものを用いてエポキシ樹脂組成物を調製するにあたっては、予備反応エポキシ樹脂、必要に応じて、他のエポキシ樹脂やリン化合物、無機充填剤、硬化剤、溶媒、その他の添加剤を投入して、特殊機化工業社製「ホモミキサー」で約1000rpmにて約90分間混合し、さらに硬化促進剤(例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール)を配合して再度約15分間攪拌し、その後脱気することによって行うことができるものである。

【0082】上記のようにして表1~4に示す配合量で実施例1~16及び比較例1,2のエポキシ樹脂組成物を得た。このようにして得られたエポキシ樹脂組成物の25℃における粘度は、E型粘度計を用いて測定すると、約100~3000cpsであった。その後、得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、以下のようにしてプリプレグ、銅張積層板、多層積層板を製造した。なお、表1~表4において、予備反応樹脂とは予備反応エポキシ樹脂を示す。

【0083】<プリプレグの製造方法>上記のようして調製したエポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解してワニス

とし、これをガラスクロス(日東紡(株)製「WEA7628」、厚さ0.18mm)に含浸し、乾燥機中で120~190℃の範囲で5~10分間程度乾燥することによって、半硬化状態(Bーステージ)のプリプレグを製造した。

【0084】<銅張積層板の製造方法>上記のようにして製造したプリプレグを4枚重ねると共に、この外側の両面に銅箔を重ね、これを140~180℃、0.98~3.9MPaの条件で加熱加圧することによって、約0.75mmの銅張積層板を製造した。ここで加熱時間は、プリプレグ全体が160℃以上となる時間が少なくとも60分間以上となるように設定した。またこの際にプレス内が133hPa以下の減圧状態となるようにした。こうすることによって、プリプレグの吸着水を効率よく除去することができ、成形後に空隙(ポイド)が残存することを防ぐことができるものである。なお、銅箔は古河サーキットフォイル(株)製「GT」(厚さ0.018mm)を用いた。

【0085】<多層積層板の製造方法>内層用基板(松下電工(株)製「CR1766」、厚さ0.2mm)の回路パターンを形成している銅箔(厚さ35μm)に、黒化処理液(亜塩素酸ナトリウム50g/1、水酸化ナトリウム10g/1、リン酸三ナトリウム10g/1を含む水溶液)を用いて、95℃で60秒間処理した後、この内層用基板の両面にプリプレグを1枚ずつ配し、さらにこの外側に銅箔を重ね、上記と同様の条件で成形して多層積層板を製造した。

【0086】そして、上記のようにして得られた銅張積層板及び多層積層板について、下記に示す測定を行った。

【0087】(1) 対黒化処理接着力  
黒化処理を施した内層用基板の銅箔の接着力をJIS-C6481に準じて、90度ピール試験方法により25℃で測定した。

【0088】(2) 難燃性、消炎平均秒数  
銅張積層板から表面の銅箔をエッティングにより除去し、これを長さ125mm、幅13mmに切断し、Under Writers Laboratoriesの「Test for Flammability of Plastic Materials-UL94」に従って燃焼挙動のテストを実施した。また、消炎性の差異を見るため、着火から消炎までの平均時間(秒)を計測した。

【0089】(3) 吸水率  
(2)と同様にして銅張積層板から銅箔を除去し、これを50mm角に切断し、100℃にて2時間煮沸して吸水量を測定した。なお、吸水率は以下の式に基づいて算出した。

吸水率(%) = ((吸水後の質量-吸水前の質量)/吸水前の質量) × 100  
(4) ガラス転移点温度(Tg)

(2) と同様にして銅張積層板から銅箔を除去し、これを長さ 30 mm、幅 5 mm に切断し、粘弾性スペクトロメータ装置で  $\tan \delta$  を測定してそのピーク温度をガラス転移温度 ( $T_g$ ) とした。

【0090】(5) 煮沸半田耐熱性

内層用基板を含む多層積層板から(2)と同様にして銅箔を除去し、これを50mm角に切断したものを4枚準備して、これらを100°Cで、2時間、4時間、6時間煮沸した後、265°Cの半田浴に20秒間浸漬し、その

後、フクレ等の外観異常を観察した。なお、観察結果は、フクレのないものを「○」、小さなフクレが生じたものを「△」、大きなフクレが生じたものを「×」とした。

【0091】以上の測定結果を表1～4にまとめて示す。

(0092)

【表1】

[0093]

【表2】

工手キシ樹脂(質量部)	実施例8		実施例9		実施例10		実施例11		実施例12		実施例13	
	予備反応樹脂6 (10)	予備反応樹脂6 (10)	予備反応樹脂7 (10)	予備反応樹脂7 (10)	予備反応樹脂8 (10)	予備反応樹脂8 (10)	予備反応樹脂9 (10)	予備反応樹脂9 (10)	予備反応樹脂10 (10)	予備反応樹脂10 (10)	予備反応樹脂11 (10)	予備反応樹脂11 (10)
(1)質割合(ドラシ:多官能性モノマー含有量(%)):												
不燃性反応樹脂の1/2相当量(g/eq)	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1
不燃性反応樹脂の1/2相当量(g/eq)	599	598	596	595	592	588	583	580	570	560	556	555
不燃性反応樹脂の相当量(g/eq)	538	538	558	534	532	532	532	532	532	532	532	532
(2.5°C E型粘度(g)) (cps)	16000	15600	23000	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000
予備反応樹脂の粘度(40°C)	1.8	2.0	3.0	2.0	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
40°C 7日後の粘度(40°C)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
40°C 7日後の粘度(40°C)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
リビングアクリル酸(質量部)	全量	全量	全量	全量								
系樹脂(質量部)	充填剤3(5)	充填剤3(5)	充填剤3(5)	充填剤3(5)								
硬ビーズ(質量部)	硬ビーズ1(3.2)	硬ビーズ1(3.2)	硬ビーズ1(3.2)	硬ビーズ1(3.2)								
硬ビーズ(質量部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
溶媒(質量部)	溶媒1(25)	溶媒1(25)	溶媒1(25)	溶媒1(25)								
溶媒2(40)	溶媒2(40)	溶媒2(40)	溶媒2(40)	溶媒2(40)	溶媒2(40)	溶媒2(40)	溶媒2(40)	溶媒2(40)	溶媒2(40)	溶媒2(40)	溶媒2(40)	溶媒2(40)
溶媒3(35)	溶媒3(35)	溶媒3(35)	溶媒3(35)	溶媒3(35)	溶媒3(35)	溶媒3(35)	溶媒3(35)	溶媒3(35)	溶媒3(35)	溶媒3(35)	溶媒3(35)	溶媒3(35)
工手キシ樹脂組成物の粘度(2.5°C E型粘度(g)) (cps)	450	310	550	550	450	450	450	450	450	450	450	450
不燃性反応樹脂中の二官能性(質量%)	1.9	2.1	1.9	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0	2.0	2.0
不燃性反応樹脂の粘度(2.5°C)	11.0	9.0	8.2	9.0	8.2	9.0	11.0	9.0	11.0	9.0	10.0	10.0
不燃性反応樹脂の粘度(2.5°C)	11.0	9.0	8.2	9.0	8.2	9.0	11.0	9.0	11.0	9.0	10.0	10.0
溶媒平均粘度	7.0	4.0	6.8	7.0	4.0	6.8	2.1	3.4	2.1	3.4	1.0	1.0
脱水率(100°C 2時間)	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.95	0.95	0.95	0.95	0.96	0.96
Tg(℃)	235	238	248	247	220	220	23	23	23	23	244	244
燃焼性(半田20秒被覆)	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
4時間燃焼	△△△	△△△	△△△	△△△	△△△	△△△	△△△	△△△	△△△	△△△	△△△	△△△
6時間燃焼												

	実施例15	実施例16
エポキシ樹脂(質量部)	予備反応樹脂2 (67)	予備反応樹脂2 (70)
予備反応樹脂中の各成分の当量比 (2官能基:多官能基:リ含有7:1:1)	1.5:0.5:1	1.5:0.5:1
予備反応樹脂の1g相当量(g/eq)	582	582
予備反応樹脂の理論1g相当量(g/eq)	586	586
予備反応樹脂の粘度 (25°C E型粘度計)(cps)	20000	20000
予備反応樹脂の粘度安定性	30%	30%
40°C 7日後の増粘率		
追加したエポキシ樹脂(質量部)	樹脂4 (30)	樹脂4 (30)
リ含有2官能フェノール化合物(質量部)	リ化合物1 (3)	全量予備反応
無機充填剤(質量部)	充填剤3 (25)	充填剤3 (25)
硬化剤(質量部)	硬化剤1 (3)	硬化剤2 (3.2)
硬化促進剤(質量部)	0.1	0.1
溶媒(質量部)	溶媒1 (25) 溶媒2 (40) 溶媒3 (35)	溶媒1 (25) 溶媒2 (40) 溶媒3 (35)
エポキシ樹脂組成物の粘度 (25°C E型粘度計)(cps)	400	540
有機樹脂固形分中のリン含有量(質量%)	2.1	1.6
対黒化処理接着力(N/cm)	7.0	7.0
難燃性(UL 94)	V-0	V-1
消炎平均秒数	4.0	8.0
吸水率(100°C/2時間)	0.7	0.6
T <sub>g</sub> (°C)	235	243
煮沸半田耐熱性(265°C半田20秒浸漬)	○○○○	○○○○
2時間煮沸	○○△×	○○○○
4時間煮沸	○△××	○○○△
6時間煮沸		

【0095】

20 【表4】

	比較例1	比較例2
エポキシ樹脂(質量部)	予備反応樹脂12 (70)	予備反応樹脂13 (70)
予備反応樹脂中の各成分の当量比 (2官能基:多官能基:リ含有7:1:1)	1.95:0.05:1.0	1.0:1.0:1.0
予備反応樹脂の1g相当量(g/eq)	550	532
予備反応樹脂の理論1g相当量(g/eq)	550	527
予備反応樹脂の粘度 (25°C E型粘度計)(cps)	15000	100000
予備反応樹脂の粘度安定性	20%	80%
40°C 7日後の増粘率		
追加したエポキシ樹脂(質量部)	樹脂4 (30)	樹脂4 (30)
リ含有2官能フェノール化合物(質量部)	全量予備反応	全量予備反応
無機充填剤(質量部)	充填剤3 (25)	充填剤3 (25)
硬化剤(質量部)	硬化剤1 (3.3)	硬化剤1 (3.2)
硬化促進剤(質量部)	0.1	0.1
溶媒(質量部)	溶媒1 (25) 溶媒2 (40) 溶媒3 (35)	溶媒1 (25) 溶媒2 (40) 溶媒3 (35)
エポキシ樹脂組成物の粘度 (25°C E型粘度計)(cps)	500	3000
有機樹脂固形分中のリン含有量(質量%)	2.0	2.1
対黒化処理接着力(N/cm)	9.0	合意不良、 高粘度のため
難燃性(UL 94)	V-0	高粘度のため
消炎平均秒数	5.0	合意不良及び 成形不良
吸水率(100°C/2時間)	0.9	-
T <sub>g</sub> (°C)	203	-
煮沸半田耐熱性(265°C半田20秒浸漬)	○○○○	-
2時間煮沸	○○○○	-
4時間煮沸	○△××	-
6時間煮沸		

【0096】表1～3にみられるように、各実施例のものは良好な密着性、難燃性、吸湿後の半田耐熱性を示しており、表4に示す比較例のものと比べて著しくガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が高められていることが確認される。

【0097】一方、表4にみられるように、比較例1のものは、密着性、難燃性、吸湿後の半田耐熱性に関しては良好であるものの、多官能エポキシ樹脂の配合量が少なすぎるため、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を高めることができず、また比較例2のものは、多官能エポキシ樹脂の配合量が多すぎると、エポキシ樹脂組成物の調製ができないことが確認される。

40 【0098】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1に係るエポキシ樹脂組成物は、1分子内にエポキシ樹脂と反応性を有する平均1.8個以上3個未満のフェノール性水酸基を有し且つ平均0.8個以上のリン原子を有するリン含有2官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物において、上記のリン含有2官能フェノール化合物の8.0質量%以上のもの及び上記のエポキシ樹脂の全部又は一部は、これらが反応して得られた予備反応エポキシ樹脂として含有されていると共に、この予備反応エポキシ樹脂は、上

記のリン含有2官能フェノール化合物のフェノール性水酸基1当量に対して、平均1.8個以上2.6個未満のエポキシ基を有する2官能エポキシ樹脂が1.2当量以上1.9当量未満、平均2.8個以上6個未満のエポキシ基を有する多官能エポキシ樹脂が0.1当量以上0.8当量未満となるようにそれぞれ配合して反応させることによって得られたものであるので、リン含有2官能フェノール化合物の反応によって、吸湿後の半田耐熱性や耐薬品性を低下させることなく難燃性が確保され、燃焼時において有害物質を発生することがなくなり、また2官能エポキシ樹脂の反応によって、線状高分子が形成されて、強靭性、可撓性、密着性、加熱時の応力緩和に優れた成形物を得ることができるものであり、さらに多官能エポキシ樹脂の反応によって、線状高分子が架橋されて架橋密度が増加し、成形物のガラス転移温度( $T_g$ )を著しく高めることができるものである。

【0099】また請求項2の発明は、請求項1において、多官能エポキシ樹脂のうち、平均3個以上5個未満のエポキシ基を有するものが軟化温度90℃以下のフェノールノボラック型エポキシ樹脂であるので、反応性が低く、これを用いて調製されるエポキシ樹脂組成物の粘度が低いものとなり、基材への含浸作業等を円滑に行うことができるものである。

【0100】また請求項3の発明は、請求項1において、多官能エポキシ樹脂のうち、平均3個以上5個未満のエポキシ基を有するものが軟化温度90℃以下のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂であるので、反応性が低く、これを用いて調製されるエポキシ樹脂組成物の粘度が低いものとなり、基材への含浸作業等を円滑に行うことができるものである。

【0101】また請求項4の発明は、請求項1において、多官能エポキシ樹脂が式(A)で表されるジシクロペンタジエン含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂であるので、反応性が低く、これを用いて調製されるエポキシ樹脂組成物の粘度が低いものとなり、基材への含浸作業等を円滑に行うことができるものである。また成形物のガラス転移温度( $T_g$ )を著しく高めることができると共に、密着性を向上させたり、吸湿し難くすることもできるものである。

【0102】また請求項5の発明は、請求項1において、多官能エポキシ樹脂が平均2.8個以上3.8個未満のエポキシ基を有するものであるので、多官能エポキシ樹脂のうちエポキシ基の平均個数の少ないものであり、リン含有2官能フェノール化合物や2官能エポキシ樹脂と反応しても急激に分子量が増加することなく、エポキシ樹脂組成物を安定して調製することができるものである。

【0103】また請求項6の発明は、請求項1において、多官能エポキシ樹脂が式(B)で表される多官能エポキシ樹脂であるので、エポキシ樹脂組成物の粘度が低

くなり、基材への含浸作業等を円滑に行うことができると共に、粘度を低く抑えつつ架橋密度を上げることができ、成形物のガラス転移温度( $T_g$ )を著しく高めることができるものである。

【0104】また請求項7の発明は、請求項1乃至6のいずれかにおいて、予備反応エポキシ樹脂のエポキシ当量が理論値の70%以上95%以下であるので、実際に得られる予備反応エポキシ樹脂の粘度を低く抑えることができるものである。

10 【0105】また請求項8の発明は、請求項1乃至7のいずれかにおいて、リン含有2官能フェノール化合物が式(C)、(D)、(E)で表されるものから選ばれるので、その他のリン含有2官能フェノール化合物を用いる場合よりも、成形物の難燃性、耐熱性をさらに向上させることができるものである。

【0106】また請求項9の発明は、請求項1乃至8のいずれかにおいて、2官能エポキシ樹脂が式(F)、(G)、(H)、(I)で表されるものから選ばれるので、成形物のガラス転移温度( $T_g$ )を高めることができ、高温加熱時における強度が良好となると共に、樹脂骨格の炭化率が高く、容易に難燃化を達成することができるものである。

【0107】また請求項10の発明は、請求項1乃至9のいずれかにおいて、予備反応エポキシ樹脂として、リン含有2官能フェノール化合物のフェノール性水酸基と、2官能エポキシ樹脂のエポキシ基とを25%以上反応させた後に、上記の残りのフェノール性水酸基と、多官能エポキシ樹脂のエポキシ基とを反応させることによって得られたものを用いて成るので、初期の段階でリン含有2官能フェノール化合物と2官能エポキシ樹脂とが反応して線状高分子が形成されるため、分子量を低く抑えることができ、ゲル化を確実に防止することができるものである。

【0108】また本発明の請求項11に係るプリプレグは、請求項1乃至10のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を基材に含浸し半硬化して成るので、吸湿後の半田耐熱性や耐薬品性を低下させることなく難燃性が確保されており、燃焼時において有害物質を発生するがないものであり、また、このプリプレグを用いると、強靭性、可撓性、密着性、加熱時の応力緩和に優れると共に、ガラス転移温度( $T_g$ )が著しく高められた積層板を得ることができるものである。

【0109】また本発明の請求項12に係る多層プリント配線板は、請求項11に記載のプリプレグを回路パターンが形成された内層用基板に積層成形して成るので、吸湿後の半田耐熱性や耐薬品性を低下させることなく難燃性が確保されており、燃焼時において有害物質を発生するがないものであり、また、強靭性、可撓性、密着性、加熱時の応力緩和に優れると共に、ガラス転移温度( $T_g$ )が著しく高められたものであって、加熱時に

おいても層間や内層用基板の金属箔と樹脂との接着力は低下する事なく、スルーホールやバイアホールの導

通信頼性を十分確保する事ができるものである。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB09 AD23 AD27  
AD28 AD34 AD53 AE02 AG03  
AG16 AG19 AH02 AH21 AH31  
AJ11 AK05 AL13  
4J036 AA01 AE05 AF06 AF07 AF08  
CA08 CC02 DA01 DA05 DB06  
DB10 DB11 DC05 DD07 FA02  
FA05 HA12 JA08  
5E346 AA05 AA06 AA12 AA15 BB01  
CC09 EE02 EE06 EE09 EE13  
EE18 GG27 GG28 HH16 HH40